

# CAHIERS SCIENTIFIQUES

PUBLIÉS SOUS LES AUSPICES DU CENTRE TECHNIQUE FORESTIER TROPICAL



N° 9

I. VOTCOUET 77

## BOIS ET FORETS DES TROPIQUES



ISSN - 0006-579X

# CAHIERS SCIENTIFIQUES

PUBLIÉS SOUS LES AUSPICES DU CENTRE TECHNIQUE FORESTIER TROPICAL

**N° 9**

Juillet 1988

**SUPPLÉMENT DE BOIS ET FORÊTS DES TROPIQUES**

Édité par le CENTRE TECHNIQUE FORESTIER TROPICAL  
45 bis, Avenue de la Belle-Gabrielle, 94736 NOGENT-SUR-MARNE Cedex (FRANCE)  
Département du C.I.R.A.D.

LIQUEFACTION BY FRACTION OF TWO TROPICAL WOODS

Since the oil crisis in the 70's, such research work has been carried out on thermochemical techniques for biomass conversion, first of all on coals and then on wood, which is one of the main sectors in developing countries.

LIQUEFACTION PAR FRACTIONNEMENT  
DE DEUX BOIS TROPICAUX

Moreover, since the early 1980's, other trials have focussed on the production of liquid products from wood. There are two techniques to tackle the problem: direct liquefaction and fractional liquefaction.

Conversion et profil de solubilisation après  
un traitement thermomécanique en milieu aqueux

The work was carried out at the University of Quebec, the C.S.F.T. according to the latter technique. Two tropical hardwoods were tested, Eucalyptus from Congo and Wapa from French Guiana, in an equipment adapted in Canada and composed of a unit of three cascade autoclaves: a preheating reactor, a heating reactor and a depressing reactor; the communication between the first and the second reactor is a shearing hole, so as to destructure the raw material.

The process seems worthwhile from a technical point of view. Its economic profitability remains to be determined. The global utilization of biomass can be considered with this.

par M. HEITZ  
M. RUBIO  
J. DOAT  
R.P. OVEREND  
E. CHORNET



LIQUEFACTION BY FRACTION OF TWO TROPICAL WOODS

Since the oil crisis in the 70's, much research work has been carried out on thermochemical techniques for biomass conversion, first of all on combustion and carbonization which make up the main sectors in developing countries.

Moreover, since the early 1980's, other trials have focussed on the production of liquid products from wood. There are two techniques to tackle the problem : direct liquefaction and fractional liquefaction.

This article gives an account of trials carried out at the University of Sherbrooke (Québec) in collaboration with the C.T.F.T. according to the latter technique. Two tropical hardwoods were tested, Eucalypts from Congo and Wapa from French Guiana, in an equipment adapted in Canada and composed of a unit of three cascade autoclaves : a preheating reactor, a heating reactor and a depressing reactor ; the communication between the first and the second reactor is a shearing hole, so as to destructure the raw material.

The process seems worthwhile from a technical point of view. Its economic profitability remains to be determined, even if the global utilization of biomass can be considered with this treatment.

LICUEFACCION POR FRACCIONAMIENTO DE DOS MADERAS  
TROPICALES

RESUMEN

Desde que tuvo lugar la crisis petrolera de los años 70, se emprendieron numerosas investigaciones acerca de las técnicas termoquímicas de conversión de la biomasa, en primer lugar, respecto a la combustión y a la carbonización, que constituyen los principales procedimientos de los países en vías de desarrollo.

Además, desde los comienzos de 1980, se realizaron otras pruebas acerca de la producción de productos líquidos a partir de la madera. Con este objeto, se pueden contemplar dos métodos: la licuefacción directa y la licuefacción fraccionada.

Este artículo presenta las pruebas efectuadas en la Universidad de Sherbrooke (Quebec) en colaboración con el C.T.F.T. según el segundo método. Se sometieron a prueba dos maderas de árboles frondosos tropicales: la madera del Eucalipto del Congo y del Wapa de la Guayana, en una instalación elaborada en Canadá, que consiste en un sistema de tres autoclaves en cascada: un reactor de precalentamiento, un reactor de calentamiento y un reactor de descarga. El paso entre el primer y el segundo reactor consiste en un orificio de cizallamiento, con objeto de desestructurar la materia prima.

Desde el punto de vista técnico este procedimiento parece valedero. Sin embargo, queda por determinar su rentabilidad económica, incluso si puede contemplarse la utilización global de la biomasa por medio de este tratamiento.

## I- INTRODUCTION

Le but du travail était d'approfondir les connaissances de cette division sur les procédés thermo-mécano-chimiques appliqués à la conversion de la biomasse.

Nous décrirons en particulier un nouveau procédé de valorisation de la matière lignocellulosique consistant en un fractionnement en ses différents constituants par voie de dépolymérisation et de conversion sélective.

### 1.1 Rappel sur les procédés thermochimiques

La valorisation de la matière lignocellulosique sous un angle énergétique vise sa transformation directe par voie de combustion ou sa valorisation indirecte par voie de conversion; il existe trois principales méthodes thermochimiques de conversion:

#### - la gazéification:

Par gazéification totale du bois en présence d'oxygène, la biomasse est transformée en un mélange  $CO + 2H_2$  pouvant servir à la synthèse chimique. En présence d'air, on obtient un gaz pauvre utilisé pour la production de chaleur et d'électricité.

#### - la pyrolyse:

La pyrolyse qui consiste à chauffer le bois en l'absence d'air ou d'oxygène, permet de produire du charbon de bois, des produits chimiques simples et des composés plus complexes pour lesquels il faut éviter les réactions de recondensation conduisant à des molécules peu intéressantes.

#### - la liquéfaction:

Le bois est traité sous pression à température élevée en présence d'eau, de gaz, de solvants avec ou sans catalyseurs dans le but d'obtenir des produits liquides plus ou moins visqueux.

## 1.2 Position du problème dans les années 70

Les procédés de pyrolyse, gazéification et liquéfaction n'ont guère évolué entre la seconde guerre mondiale et les années 70-71; en effet:

1) L'abondance du pétrole et du gaz naturel a mis une barrière au développement des autres sources de carbone.

2) Les travaux effectués sur le charbon ont trop influencé ceux menés sur les matières lignocellulosiques; on a enfin pris conscience aujourd'hui que les procédés de conversion de ces deux types de matières premières ne peuvent être calqués l'un sur l'autre et que les problèmes rencontrés lors de la transformation de ces matières ne sont pas nécessairement similaires.

D'autre part, la pyrolyse et la liquéfaction telles qu'elles furent pratiquées jusqu'à présent se sont heurtées à certains problèmes:

- Vouloir obtenir une conversion quasi totale n'est pas toujours un objectif simple. En effet:

. le résidu solide peut avoir une forte valeur ajoutée

. la phase liquide contenant un mélange de produits dérivés des trois principaux polymères du bois est difficile à valoriser vu la nature chimique différente des constituants de la biomasse.

- Essayer d'analyser et d'identifier tous les produits contenus dans les huiles est un travail de très longue haleine car dans la conversion thermochimique classique de la biomasse, il y a en général formation d'un éventail de produits liquides et solides dont la séparation s'avère très complexe.

- Travailler en présence de cosubstrats ou de catalyseurs présente certains inconvénients: en effet ces substances peuvent favoriser des

réactions chimiques dans le milieu, qui compliquent le procédé de liquéfaction. Il faut au contraire utiliser dans un premier temps les milieux les plus simples possibles.

- Pomper des suspensions fortement concentrées en solide (15-20%) pose des problèmes technologiques majeurs en liquéfaction.
- Assurer un parfait transfert de chaleur aux particules de biomasse est enfin un problème délicat à résoudre.

### 1.3 Position du problème dans les années 80

Au début des années 1980, la filière liquéfaction directe a connu la faveur des chercheurs. Un groupe international composé de scientifiques du Canada, U.S.A., Suède et Finlande a effectué une étude de faisabilité technique et économique connue comme le projet B.L.T.F. de l'Agence Internationale pour l'Energie. La France ne faisait pas partie officiellement de ce groupe mais différents laboratoires (Armines, U.T.C.\*, E.N.S.C.R.\*\* , C.E.M.A.G.R.E.F.\*\*\*, Université de Nancy I, C.T.F.T.) ont étudié ce procédé qui a souffert peut-être d'un excès d'optimisme: en effet des difficultés ont été rencontrées lors de la mise en oeuvre de cette technique.

Le département de génie chimique de l'Université de Sherbrooke au Québec (équipe des professeurs Chornet et Overend) pour sa part, s'est intéressé également à la liquéfaction par fractionnement.

Ce laboratoire canadien a recherché ainsi dès cette époque des voies originales permettant de travailler à des concentrations élevées en solide et d'obtenir une meilleure séparation des produits.

- \* U.T.C.: Université de Technologie de Compiègne
- \*\* E.N.S.C.R.: Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes
- \*\*\* C.E.M.A.G.R.E.F.: Centre d'Etude du Machinisme Agricole, du Génie Rural des Eaux et Forêts

L'équipe CHORNET/OVEREND développe ainsi en 1981 des alternatives nouvelles pour la valorisation du bois:

- 1) par le fractionnement du bois
- 2) par la désagrégation de l'ultrastructure du bois
- 3) par la délignification et l'hydrolyse des résidus lignocellulosiques

Ceci permet d'envisager la séparation du bois en trois familles homogènes: hémicelluloses, cellulose, lignine et de réduire l'éventail des produits et par conséquent de limiter leurs séparations ultérieures.

Par ailleurs, l'utilisation de techniques d'analyse rapide capables de fournir des renseignements immédiats sur le procédé a été considérée comme indispensable pour parvenir aux résultats souhaités.

Dans les chapitres qui suivent, nous allons décrire les démarches expérimentales et les résultats obtenus par cette méthode de liquéfaction fractionnée.

#### 1.4 Les objectifs du prétraitement

Le prétraitement de la biomasse peut conduire aux objectifs suivants:

- Séparer c'est-à-dire fractionner la matière lignocellulosique en ses constituants (hémicelluloses, lignine et cellulose) qui peuvent être ensuite valorisés par voie thermochimique, enzymatique, acide ...
- Induire des changements structuraux et chimiques dans chaque famille afin d'augmenter la réactivité aux enzymes ou aux catalyseurs chimiques.
- Eliminer certaines substances indésirables dans le cas de la valorisation des résidus domestiques ou industriels.

## 1.5 Approches technologiques

Il existe différentes approches technologiques pour fractionner la biomasse.

### 1) Techniques papetières classiques

Dans les industries des pâtes et papiers, un seul traitement est effectué pour solubiliser la lignine et conserver les hémicelluloses et la cellulose. Au contraire, dans la fabrication des pâtes à usage chimique, un prétraitement est effectué pour solubiliser les hémicelluloses, prétraitement suivi d'une cuisson classique; les conditions employées dans ce procédé (température de l'ordre de 140-170°C, temps de résidence élevé: 30-60 min., réactifs acides ou alcalins) sont telles qu'il y a dégradation de la lignine et des hémicelluloses.

### 2) Techniques thermo-mécano-chimiques

Les nouvelles méthodes de prétraitement utilisent de la vapeur et de faibles quantités de produits chimiques (acides ou alcalins).

#### 2.A Les procédés thermo-chimiques en milieu aqueux

##### a) En présence de vapeur d'eau:

- Procédé dérivé du procédé MASON ex. IOTECH
- Procédé dérivé du procédé ASPLUND ex. STAKE

Ces procédés combinent une courte action thermique (1-5 min.) sans (MASON) ou avec (ASPLUND) cisaillement suivi d'une décompression soudaine.

##### b) En présence d'eau

- Procédé thermo-mécano-chimique en phase aqueuse (association d'un cisaillement, d'une décompression et d'une action thermique) de l'UdeS.

Ce procédé a l'avantage de permettre un meilleur contrôle de la température et de favoriser la solvatisation des substrats grâce à la présence de solvant aqueux.

## 2.B Les procédés thermo-mécano-chimiques en milieu organique

Des alternatives nouvelles pour le prétraitement se développent également par voie de solubilisation sélective dans des solvants organiques.

### II- PARTIE EXPERIMENTALE

Les résultats obtenus par le procédé thermo-mécano-chimique en phase aqueuse sont donnés ci-après. L'exposé portera sur:

- 2.1 Les principales étapes de la liquéfaction par fractionnement et protocole analytique.
- 2.2 Les matières premières retenues pour l'étude
- 2.3 Le montage expérimental.

#### 2.1 Principales étapes de la liquéfaction par fractionnement et protocole analytique

Toute approche de valorisation de la biomasse doit d'abord consister en un prétraitement afin d'améliorer son accessibilité aux traitements ultérieurs. Le schéma no. 1, résume les principales étapes du procédé.

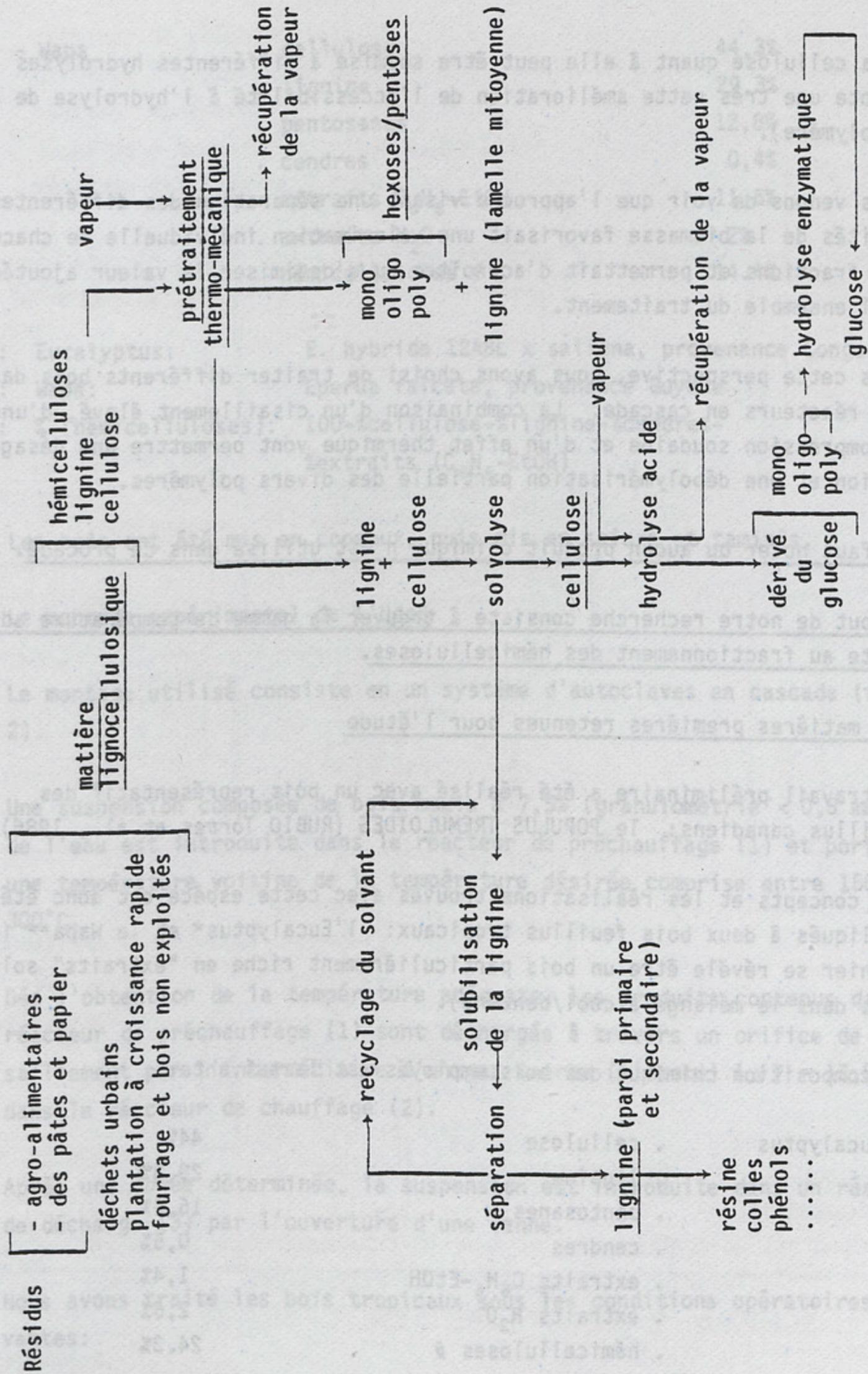
Lors du prétraitement thermo-mécano-chimique, la biomasse est soumise à une haute température par injection de vapeur sous pression.

Ceci permet de séparer la fraction hémicellulosique (et la lignine provenant de la lamelle mitoyenne) du complexe cellulose/lignine des parois primaires et secondaires.

Le complexe cellulose/lignine peut être ensuite divisé en deux fractions par solvolysé:

- la lignine obtenue est potentiellement valorisable sous forme de résines, colles, phénols...

SCHEMA No 1: PRINCIPALES ETAPES DE LA LIQUEFACTION PAR FRACTIONNEMENT



- la cellulose quant à elle peut être soumise à différentes hydrolyses (on note une très nette amélioration de l'accessibilité à l'hydrolyse de ce polymère).

Nous venons de voir que l'approche visant une séparation des différentes entités de la biomasse favorisait une valorisation individuelle de chacune des fractions et permettait d'accroître ou d'optimiser la valeur ajoutée de l'ensemble du traitement.

Dans cette perspective, nous avons choisi de traiter différents bois dans les réacteurs en cascade. La combinaison d'un cisaillement élevé, d'une décompression soudaine et d'un effet thermique vont permettre une désagrégation et une dépolymérisation partielle des divers polymères.

Il faut noter qu'aucun produit chimique n'est utilisé dans ce procédé.

Le but de notre recherche consiste à trouver la gamme de température adéquate au fractionnement des hémicelluloses.

## 2.2 Les matières premières retenues pour l'étude

Un travail préliminaire a été réalisé avec un bois représentatif des feuillus canadiens: le POPULUS TREMULOÏDES (RUBIO Torres et al., 1986).

Les concepts et les réalisations trouvés avec cette espèce ont donc été appliqués à deux bois feuillus tropicaux: l'Eucalyptus\* et le Wapa\*\* (ce dernier se révèle être un bois particulièrement riche en "extraits" solubles dans le mélange alcool/benzène).

La composition chimique des bois employés est la suivante:

- Eucalyptus	. cellulose	44%
	. lignine	29,8%
	. pentosanes	16,5%
	. cendres	0,5%
	. extraits C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> -EtOH	1,4%
	. extraits H <sub>2</sub> O	2,6%
	. hémicelluloses #	24.3%

- Wapa	. cellulose	44,3%
	. lignine	29,3%
	. pentosanes	12,8%
	. cendres	0,4%
	. extraits C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> -EtOH	11,6%
	. extraits H <sub>2</sub> O	2%
	. hémicelluloses #	14,4%

- \* : Eucalyptus: E. hybride 12ABL x saligna, provenance Congo  
\*\* : Wapa: Eperua falcata, provenance Guyane  
# : % (hémicelluloses): 100-%cellulose-%lignine-%cendres-  
%extraits (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-EtOH)

Les bois ont été mis en copeaux, puis mis en sciure et tamisés.

### 2.3 Le montage expérimental de l'UdeS

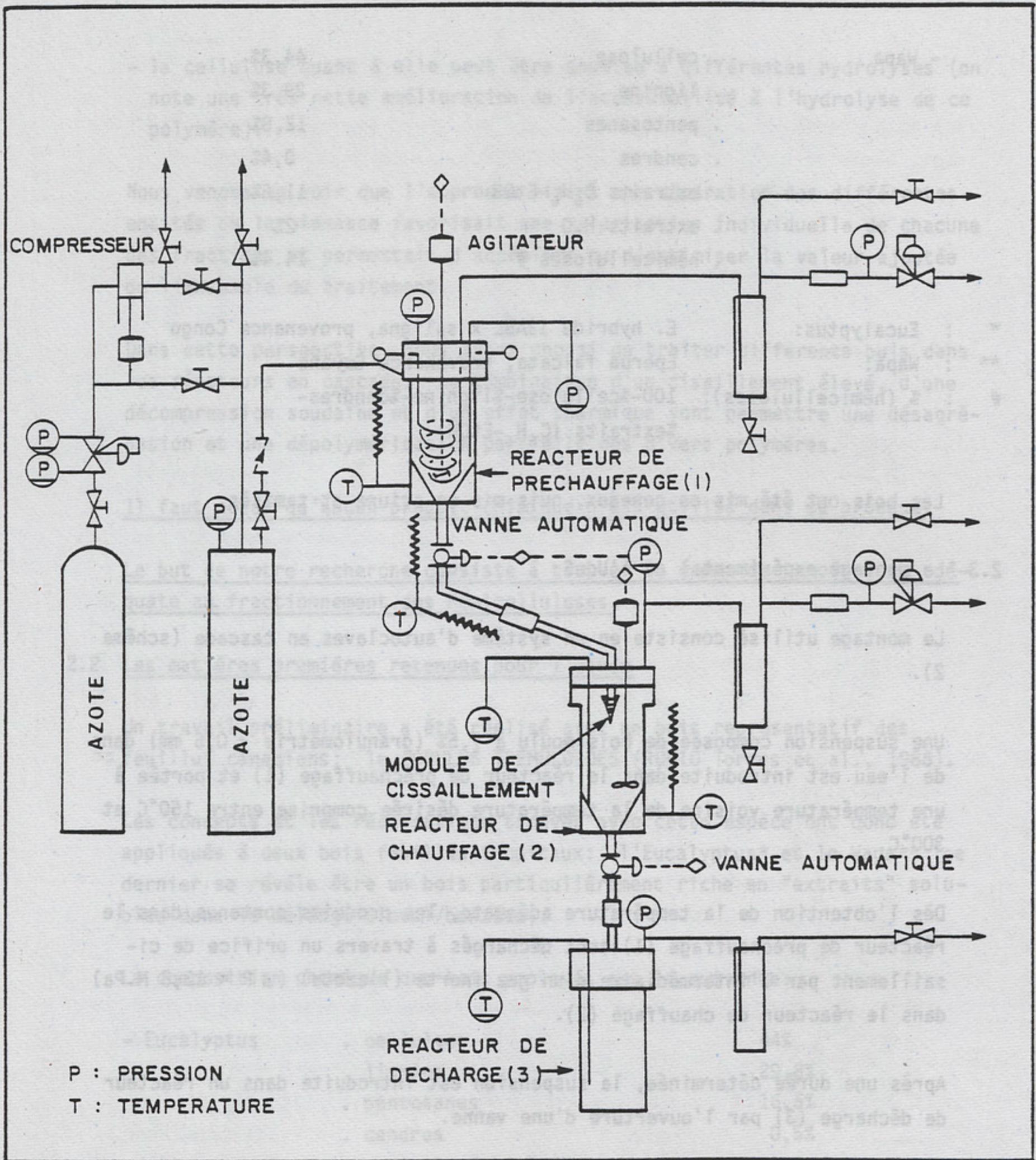
Le montage utilisé consiste en un système d'autoclaves en cascade (schéma 2).

Une suspension composée de bois moulu à 7,5% (granulométrie < 0,5 mm) dans de l'eau est introduite dans le réacteur de préchauffage (1) et portée à une température voisine de la température désirée comprise entre 150°C et 300°C.

Dès l'obtention de la température adéquate, les produits contenus dans le réacteur de préchauffage (1) sont déchargés à travers un orifice de cisaillement par l'intermédiaire d'un gaz inerte (l'azote) ( $\Delta P = 13,8 \text{ M.Pa}$ ) dans le réacteur de chauffage (2).

Après une durée déterminée, la suspension est introduite dans un réacteur de décharge (3) par l'ouverture d'une vanne.

Nous avons traité les bois tropicaux sous les conditions opératoires suivantes:



SCHEMA 2 : REACTEURS EN CASCADE

- réacteur de préchauffage: T  
décharge à travers une vanne automatique et un capillaire de 2 mm
- réacteur de chauffage: T, t = 3 min.  
décharge à travers une vanne automatique
- réacteur de décharge à froid.

Le protocole analytique utilisé au cours de ces expériences est décrit sur le schéma 3.

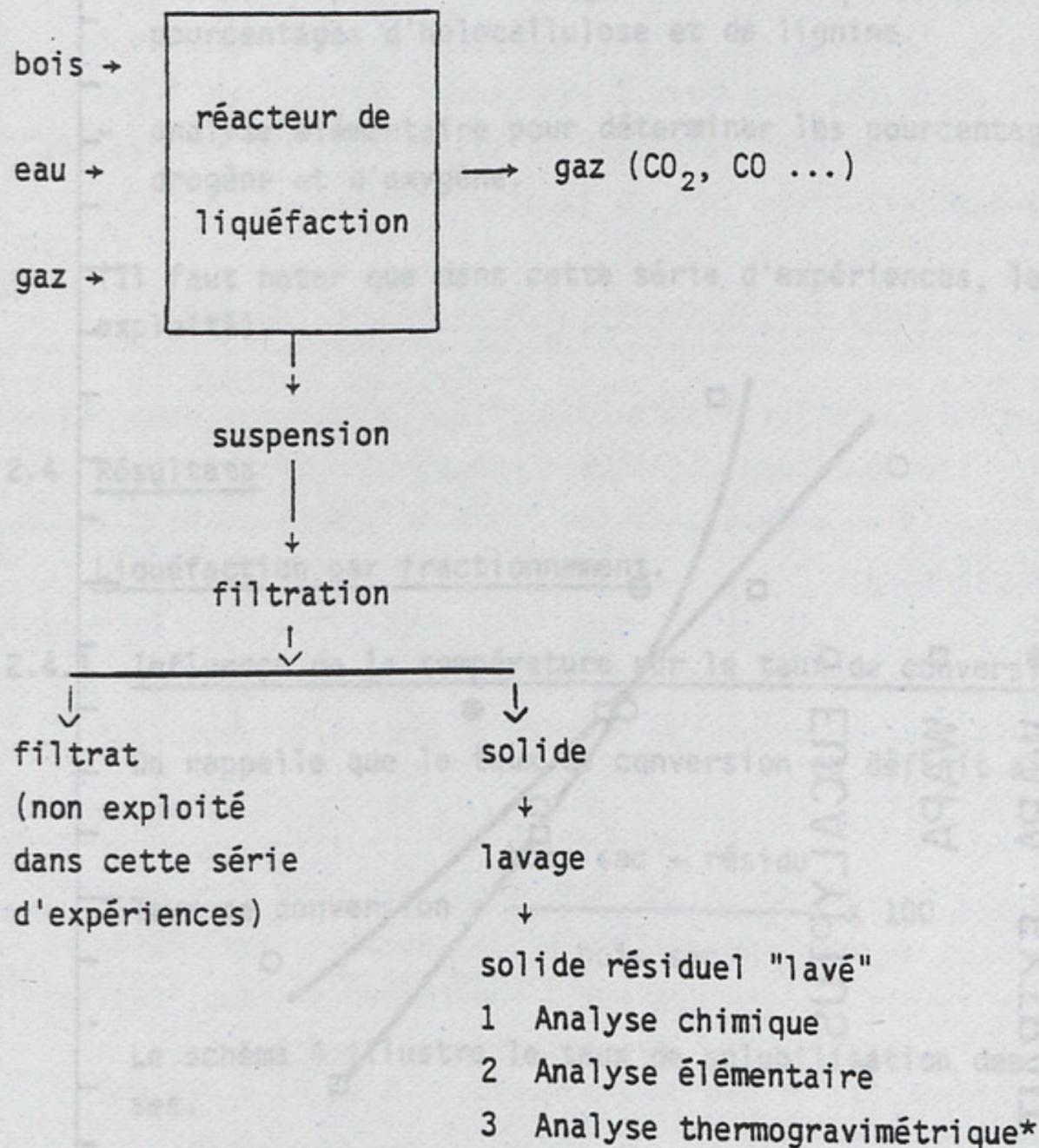


Schéma 3: Protocole analytique utilisé pour la caractérisation des produits issus de la liquéfaction par fractionnement du bois.

\* Voir annexe

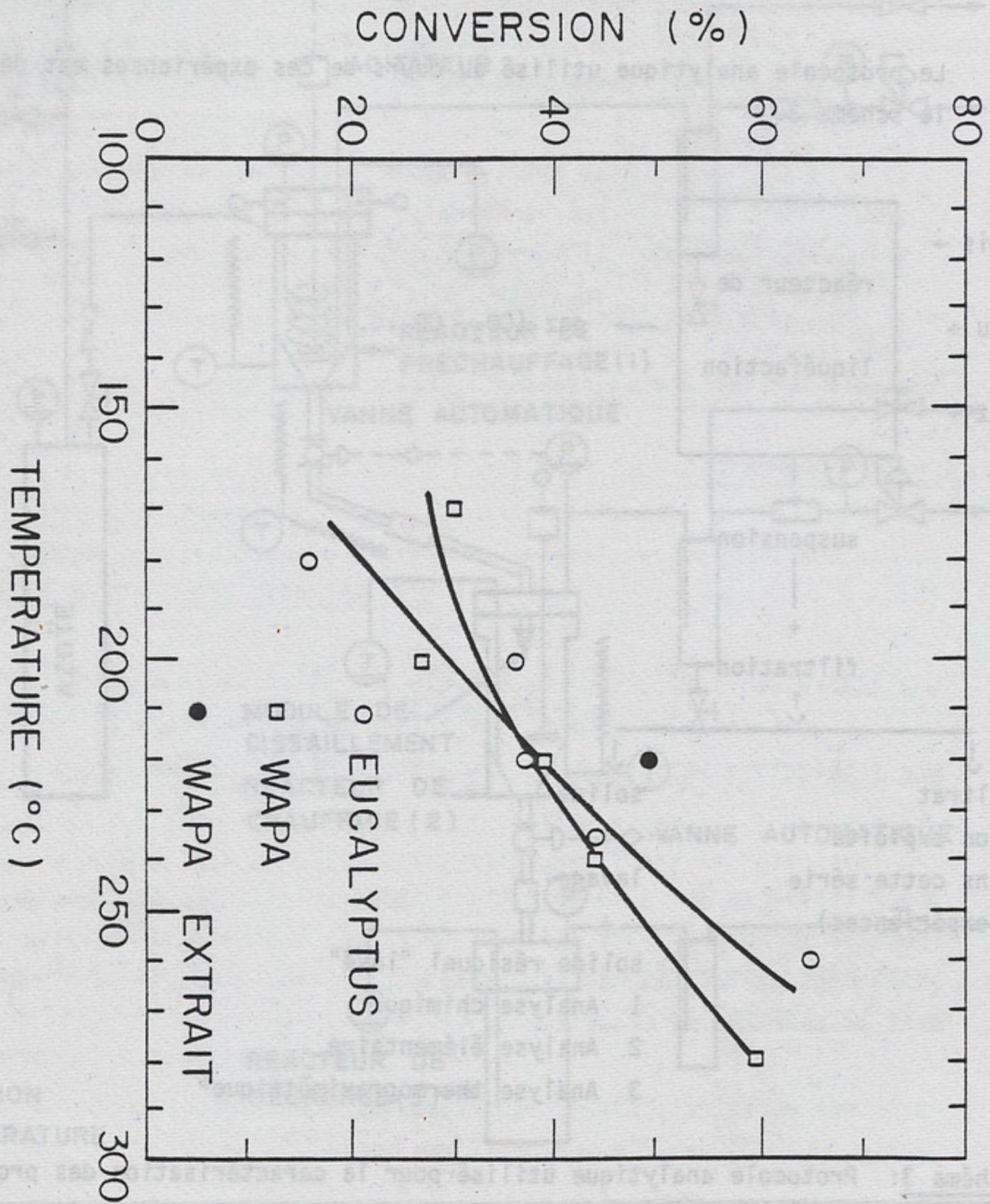


Schéma 4: Liquéfaction par fractionnement dans les réacteurs en cascade.  
Influence de la température sur le taux de conversion

\* Voir annexe

La suspension issue du réacteur de décharge est filtrée. Nous obtenons ainsi un résidu solide et un filtrat.

- Le solide résiduel est extrait à l'eau dans un soxhlet afin d'enlever et de solubiliser toutes les particules adsorbées par le solide.

Le solide lavé est ensuite séché à température ambiante, pesé et soumis aux deux analyses décrites ci-dessous:

- analyse humide et thermogravimétrique (A.T.G.) afin de calculer les pourcentages d'holocellulose et de lignine.
- analyse élémentaire pour déterminer les pourcentages de carbone, d'hydrogène et d'oxygène.

(Il faut noter que dans cette série d'expériences, le filtrat n'a pas été exploité).

## 2.4 Résultats

### Liquéfaction par fractionnement.

#### 2.4.1 Influence de la température sur le taux de conversion

On rappelle que le taux de conversion se définit ainsi:

$$\text{Taux de conversion} = \frac{\text{bois sec} - \text{résidu}}{\text{bois sec}} \times 100$$

Le schéma 4 illustre le taux de solubilisation des deux espèces ligneuses.

A 180°C, on remarque que le Wapa a un taux de solubilisation supérieur à celui de l'Eucalyptus: le pourcentage d'extraits dans le Wapa relativement élevé (11,6 %) peut expliquer ce phénomène. Une partie des extraits (62 %) se solubiliserait assez rapidement (comparativement aux trois principaux polymères) à des températures faibles (< 170°C).

La disparition de ces extraits pourrait induire des modifications dans les autres constituants et favoriser ainsi la solubilisation de certains d'entre eux, en particulier des hémicelluloses.

Mais au-dessus de 220°C, la solubilisation du Wapa devient inférieure à celle de l'Eucalyptus. Ceci peut être lié au fait que la teneur en hémicelluloses de l'Eucalyptus est supérieure à celle du Wapa.

D'autre part, on note qu'à 220°C le Wapa extrait à l'alcool-benzène a un taux de conversion de 49 %, ce qui est supérieur à celui du Wapa non traité (38 %). Ce point est peut-être à rapprocher du fait que l'extraction à l'alcool-benzène peut favoriser la solubilisation du complexe lignine-cellulose-hémicelluloses lors de la liquéfaction.

#### 2.4.2 Influence de la température sur la composition du solide résiduel

Le tableau 5 (A et B) montre les résultats de liquéfaction des deux bois après un traitement thermo-mécano-chimique en phase aqueuse: on peut ainsi suivre la disparition progressive des trois polymères du bois en fonction de la température.

D'après le tableau 5 (A et B) on voit que le rendement en cellulose ne subit pas de modification notable (par rapport au bois d'origine) jusqu'aux environs de 200°C.

On constate aussi que la séparation des hémicelluloses peut être envisagée à des températures de 200°C pour l'Eucalyptus et d'environ 170°C pour le Wapa (cette faible température est à rapprocher des explications données précédemment sur le taux de solubilisation du Wapa).

On remarque une légère augmentation de la lignine pour des températures supérieures à 250°C mais dans cette gamme de température, il s'agit peut-être d'une reconstitution du complexe lignine-cellulose provoquée par une modification de la lignine ou des hydrates de carbone, complexe difficilement analysable par les voies classiques.

A) Eucalyptus

Essais	Température °C	Holocellulose (%)	Cellulose (%)	Lignine (%)	Lignine/holocellulose (%)	Lignine + holocellulose (%)
Eucalyptus		68,3	44	29,8	0,44	98,1
Résidus	180	55	44	29	0,53	84
"	200	40	37	24	0,60	64
"	220	35	35	26	0,74	61
"	235	26	26	27	1,04	53
"	260	5	5	32,5	6,5	37,5

B) Wapa

Essais	Température °C	Holocellulose (%)	Cellulose (%)	Lignine (%)	Lignine/holocellulose (%)	Lignine + holocellulose (%)	Extraits C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> -EtOH (%)
Wapa		58,7	44,3	29,3	0,5	88	11,6
Résidus	170	42	40	27,3	0,65	69,3	4
"	200	38	38	32	0,84	70	12
"	220	32	32	30	0,94	62	19
"	240	26	26	31,5	1,21	57,5	**
"	280	8,5	8,5	**	**	**	**
"	220*	26	26	19	0,73	45	**

- tous les % sont exprimés par rapport à 100 g de bois anhydre
- \* signifie: bois extrait à l'alcool-benzène
- \*\* signifie: valeurs non mesurées

Tableau 5 (A et B): Liquéfaction par fractionnement. Evolution de l'holocellulose, de la cellulose, de la lignine et des extraits à l'alcool-benzène en fonction de la température (bois: Eucalyptus et Wapa)

On peut noter de plus qu'en ce qui concerne les extraits solubles à l'alcool-benzène du bois Wapa, on a l'évolution suivante dans le résidu solide: 4 % à 170°C, 12 % à 200°C, 19 % à 220°C pour le Wapa (contenant 11,6 % d'extraits). On remarque ici, aussi que, si une grande partie des extraits a été solubilisée à faible température (170°C), d'autres produits extractibles à l'alcool-benzène ont été créés à partir de 200°C.

#### 2.4.3 Diagramme de Ross

L'évolution des différents polymères du bois peut être suivie dans un système de coordonnées utilisant le taux de lignine/taux d'holocellulose: c'est le diagramme de Ross des papetiers (la surface intérieure du quadrilatère correspondant au domaine des pâtes à papiers).

Afin de mieux visualiser les conclusions tirées précédemment, nous avons tracé les diagrammes de Ross (schémas 6-7).

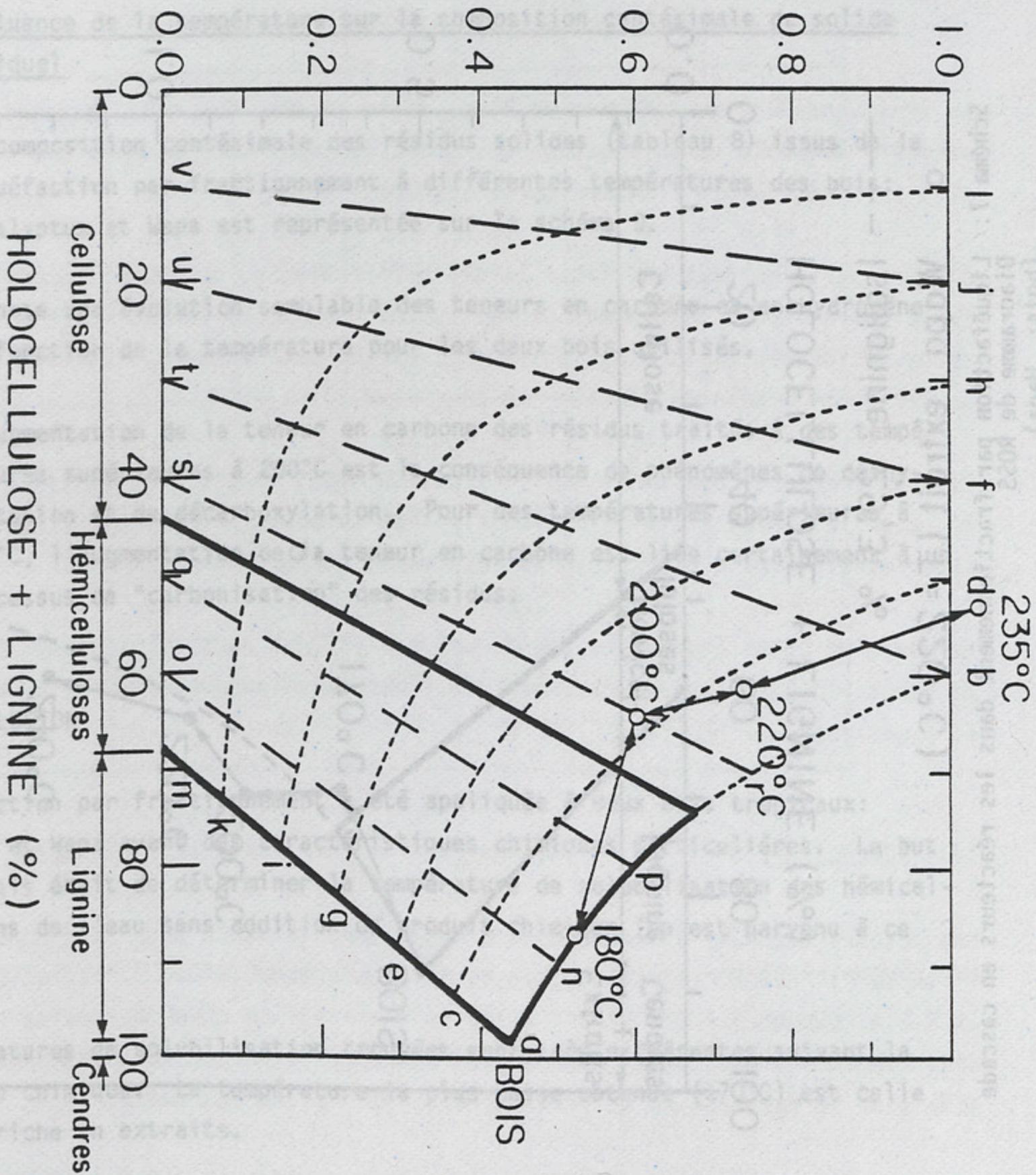
Sur le diagramme de Ross de l'Eucalyptus (schéma 6) nous avons représenté les lignes d'isolignine (AB, CD ... KL) et d'isoholocellulose (AM, NO... JV).

Nous pouvons noter pour cette espèce:

- . la disparition progressive des hémicelluloses (qui n'est pas accompagnée de la solubilisation des autres polymères) jusqu'à une température de 180°C.
- . la perte conjointe en hémicelluloses et en lignine de 180 à 200°C.
- . la recondensation de la lignine de 200 à 220°C.

Sur le diagramme de Ross du Wapa (schéma 7), nous avons figuré la ligne d'isolignine 29,3 %.

### LIGNINE / HOLOCELLULOSE



----- lignes d'isolignine  
——— lignes d'holocellulose

Schéma 6: Liquéfaction par fractionnement dans les réacteurs en cascade  
Diagramme de ROSS  
(bois: Eucalyptus)

### LIGNINE / HOLOCELLULOSE

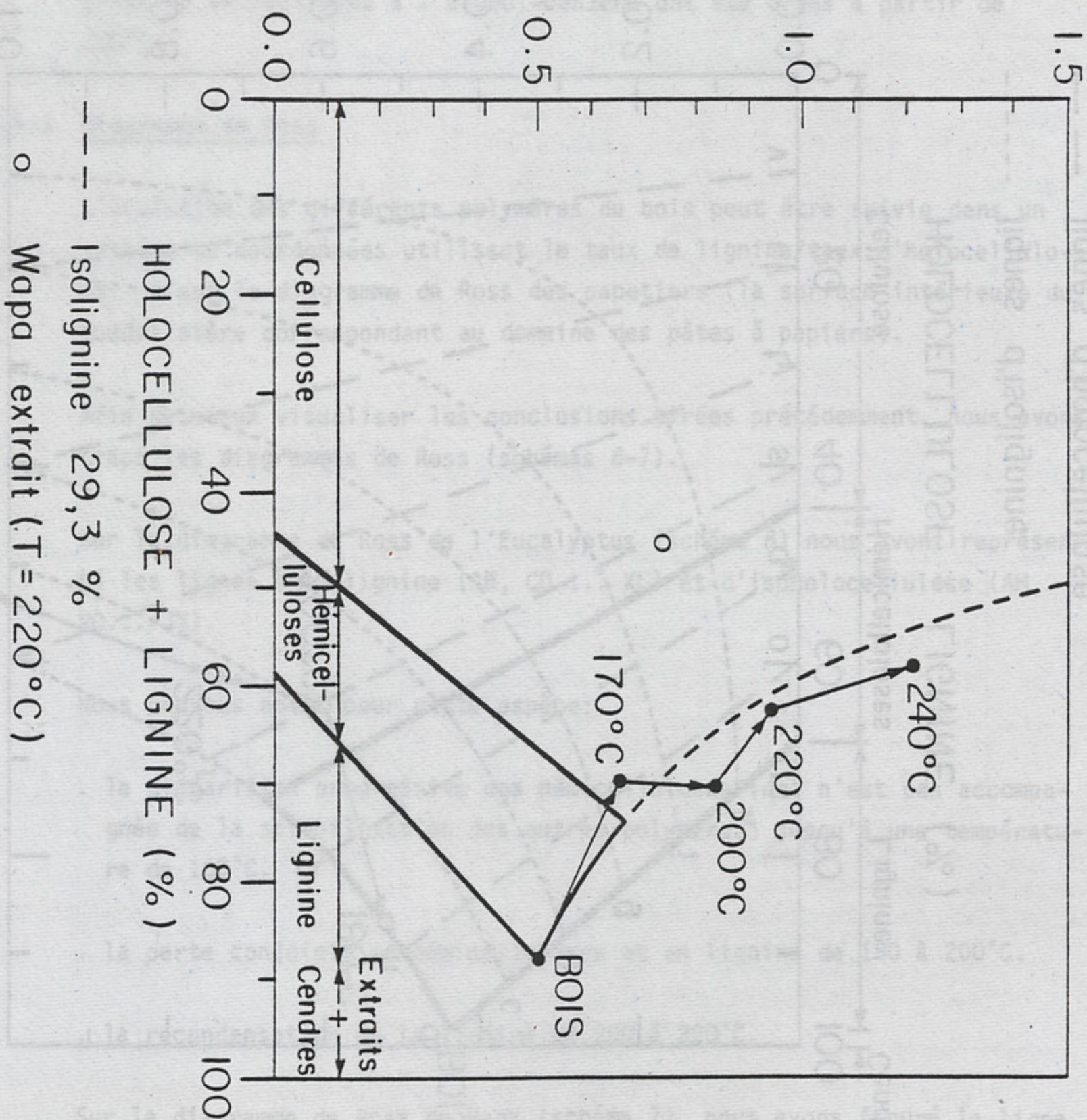


Schéma 7: Liqéfaction par fractionnement dans les réacteurs en cascade  
Diagramme de ROSS  
(bois: Wapa)

Nous constatons que pour des températures supérieures à 170°C nous nous trouvons dans la plage supérieure à la ligne d'isolignine 29,3 %: une recondensation de la lignine et une association possible de ce polymère avec la cellulose peuvent expliquer ce phénomène.

#### 2.4.4 Influence de la température sur la composition centésimale du solide résiduel

La composition centésimale des résidus solides (tableau 8) issus de la liquéfaction par fractionnement à différentes températures des bois: Eucalyptus et Wapa est représentée sur le schéma 9.

On note une évolution semblable des teneurs en carbone et en hydrogène en fonction de la température pour les deux bois utilisés.

L'augmentation de la teneur en carbone des résidus traités à des températures supérieures à 200°C est la conséquence de phénomènes de déshydratation et de décarboxylation. Pour des températures supérieures à 260°C, l'augmentation de la teneur en carbone est liée certainement à un processus de "carbonisation" des résidus.

### III- CONCLUSION

La liquéfaction par fractionnement a été appliquée à deux bois tropicaux: Eucalyptus et Wapa ayant des caractéristiques chimiques particulières. Le but de ces essais était de déterminer la température de solubilisation des hémicelluloses dans de l'eau sans addition de produit chimique (on est parvenu à ce résultat).

Les températures de solubilisation trouvées sont très différentes suivant la composition chimique. La température la plus basse obtenue (170°C) est celle d'un bois riche en extraits.

D'autre part, sous les conditions opératoires employées, la solubilisation des hémicelluloses est accompagnée de la dissolution d'une très faible quantité de lignine lors du fractionnement des bois tropicaux.

Les études de base nous ont permis d'établir qu'il est donc possible d'envisager la valorisation de la biomasse par liquéfaction par fractionnement.

Le fractionnement du bois (en présence d'eau et sans additif) permet dans une première étape la solubilisation des hémicelluloses (accompagnée des extraits et d'une très faible fraction de la lignine).

D'autre part, on peut envisager la délignification du complexe lignocellulosique c'est-à-dire l'enlèvement de la lignine (celle des parois secondaires et celle résiduelle de la paroi mitoyenne) par un second passage dans le réacteur en présence du mélange éthanol-eau en milieu acide.

On a pu remarquer également que le fractionnement induit une dépolymérisation de la cellulose et facilite l'accessibilité de ce polymère à une valorisation ultérieure: ceci a été prouvé par hydrolyse acide ou enzymatique.

Au cours de cette étude, des techniques analytiques particulières ont été mises au point: analyse thermogravimétrique (décrite en annexe), microscopie optique et à balayage ...

#### IV- REMERCIEMENTS

Les auteurs tiennent à remercier les organismes suivants pour leur contribution financière: C.T.F.T. (Paris), M.R.I. (France), C.R.S.N.G., C.R.N.C. (Canada) et M.E.R. (Québec).

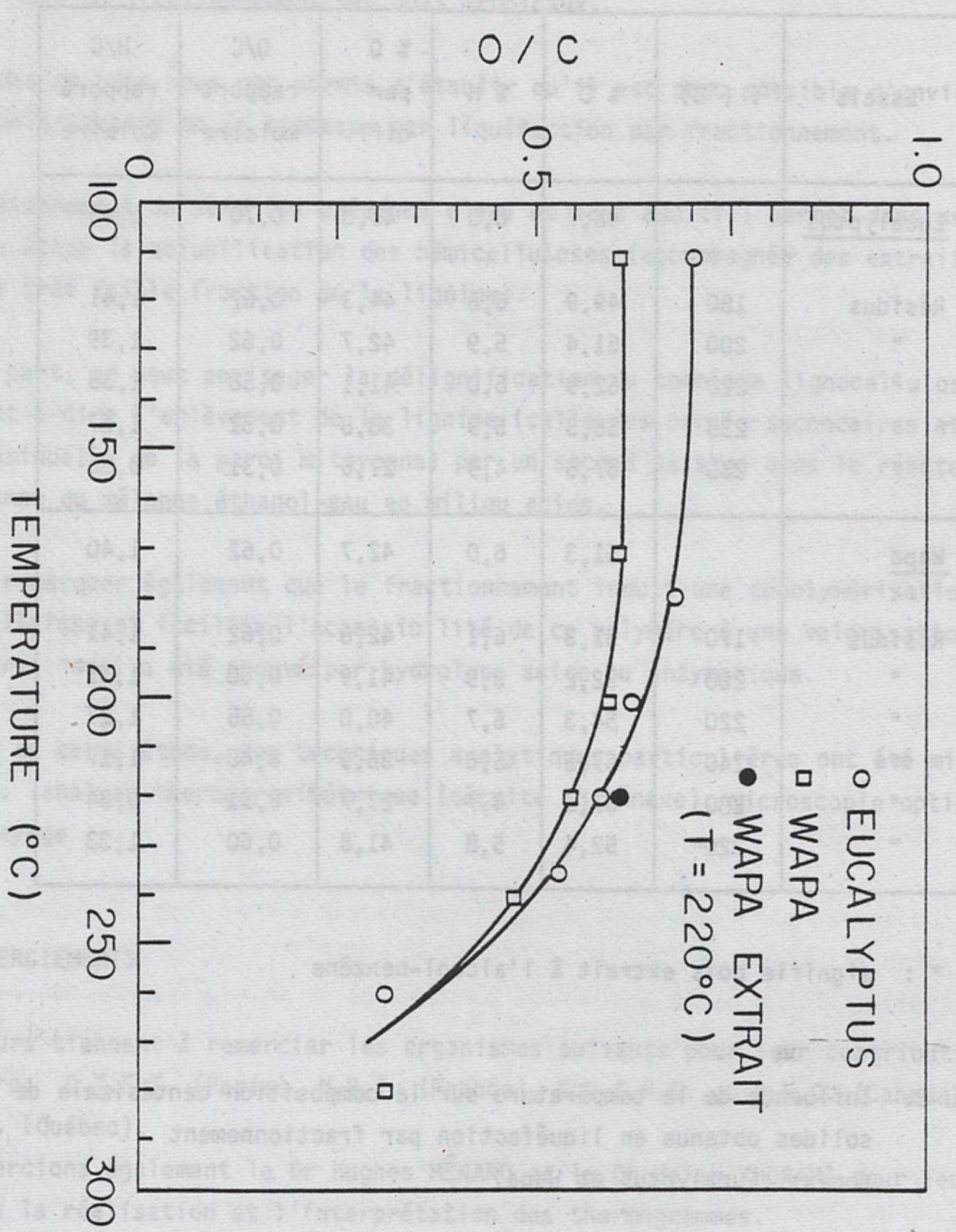
Nous remercions également le Dr Hughes MÉNARD et le Dr Jaleh KHORAMI pour leur aide dans la réalisation et l'interprétation des thermogrammes.

Nous exprimons notre reconnaissance à Mireille Poitel (C.T.F.T.), Félix Carrasco (UdeS) et à Danielle Poirier (UdeS) pour l'exécution des graphiques et la dactylographie du manuscrit.

Essais	T (°C)	% C	% H	% O par diff.	O/C rapport molaire	H/C rapport molaire
<u>Eucalyptus</u>		48,7	6,0	45,3	0,70	1,48
Résidus	180	49,9	5,8	44,3	0,67	1,41
"	200	51,4	5,9	42,7	0,62	1,39
"	220	52,9	6,0	41,1	0,58	1,36
"	235	55,3	5,9	38,8	0,52	1,27
"	260	67,5	4,9	27,6	0,31	0,86
<u>Wapa</u>		51,3	6,0	42,7	0,62	1,40
Résidus	170	51,3	6,1	42,6	0,62	1,41
"	200	52,2	5,9	41,9	0,60	1,35
"	220	54,3	5,7	40,0	0,55	1,27
"	240	57,5	5,6	36,9	0,48	1,17
"	280	67,6	4,7	27,7	0,31	0,84
"	220*	52,4	5,8	41,8	0,60	1,33

\* : signifie bois extrait à l'alcool-benzène

Tableau 8: Influence de la température sur la composition centésimale de résidus solides obtenus en liquéfaction par fractionnement (bois: Eucalyptus et Wapa)



Shéma 9 : Liquéfaction par fractionnement dans les réacteurs en cascades  
Influence de la température sur le rapport o/c

Nous exprimons notre reconnaissance à Mireille Poizat (C.T.F.T.), Félix Carrasco (UdeS) et à Danfella Poirier (UdeS) pour l'exécution des graphiques et la dactylographie du manuscrit.

## ANNEXE

Une méthode d'analyse thermogravimétrique (A.T.G.) a été utilisée lors de l'étude du bois Eucalyptus: ceci a permis de déterminer de façon rapide la composition en holocellulose et en lignine du bois et des résidus obtenus par liquéfaction par fractionnement; cette technique a été réalisée parallèlement à l'analyse chimique.

L'analyse thermogravimétrique est basée sur la décomposition thermique d'un solide; elle permet de déterminer les pertes de poids séquentielles qui se produisent au cours de la programmation de température: elle est réalisée sur un appareil Perkin Elmer TCS-2.

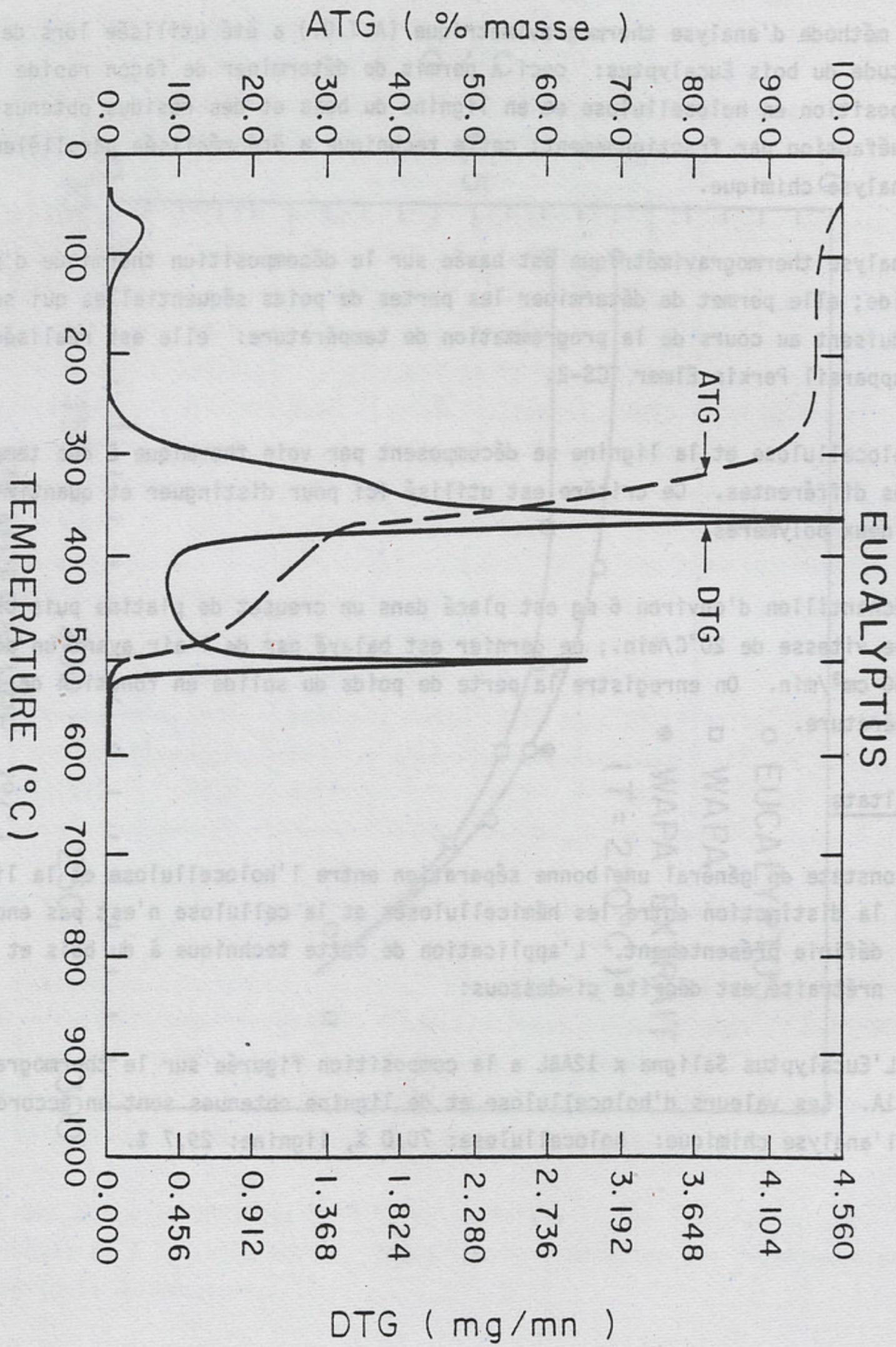
L'holocellulose et la lignine se décomposent par voie thermique à des températures différentes. Ce critère est utilisé ici pour distinguer et quantifier les deux polymères.

Un échantillon d'environ 6 mg est placé dans un creuset de platine puis chauffé à une vitesse de 20°C/min.; ce dernier est balayé par de l'air ayant un débit de 50 cm<sup>3</sup>/min. On enregistre la perte de poids du solide en fonction de la température.

### Résultats

On constate en général une bonne séparation entre l'holocellulose et la lignine mais la distinction entre les hémicelluloses et la cellulose n'est pas encore bien définie présentement. L'application de cette technique à du bois et du bois prétraité est décrite ci-dessous:

a) L'Eucalyptus Saligna x 12ABL a la composition figurée sur le thermogramme 1A. Les valeurs d'holocellulose et de lignine obtenues sont en accord avec l'analyse chimique: holocellulose: 70,0 %, lignine: 29,7 %.



- b) Du bois ayant subi un préchauffage jusqu'à 180°C, traitement suivi d'une rapide décompression à travers un orifice et d'un chauffage à 180°C pendant 3 minutes donne un résidu possédant la composition figurée sur le thermogramme 1B.

Le solide contient 72,0 % d'holocellulose et 27,2 % de lignine.

- c) Du bois ayant subi un préchauffage jusqu'à 200°C, traitement suivi d'une rapide décompression à travers un orifice et d'un chauffage à 200°C pendant 3 minutes donne un résidu possédant la composition figurée sur thermogramme 1C: 71,0% d'holocellulose et 29,1 % de lignine.

- d) Du bois ayant subi un traitement dans des conditions identiques à celles décrites au paragraphe (c) donne:

- à 220°C un résidu possédant la composition figurée sur le thermogramme 1D soit 70,0% d'holocellulose et 30,1 % de lignine.

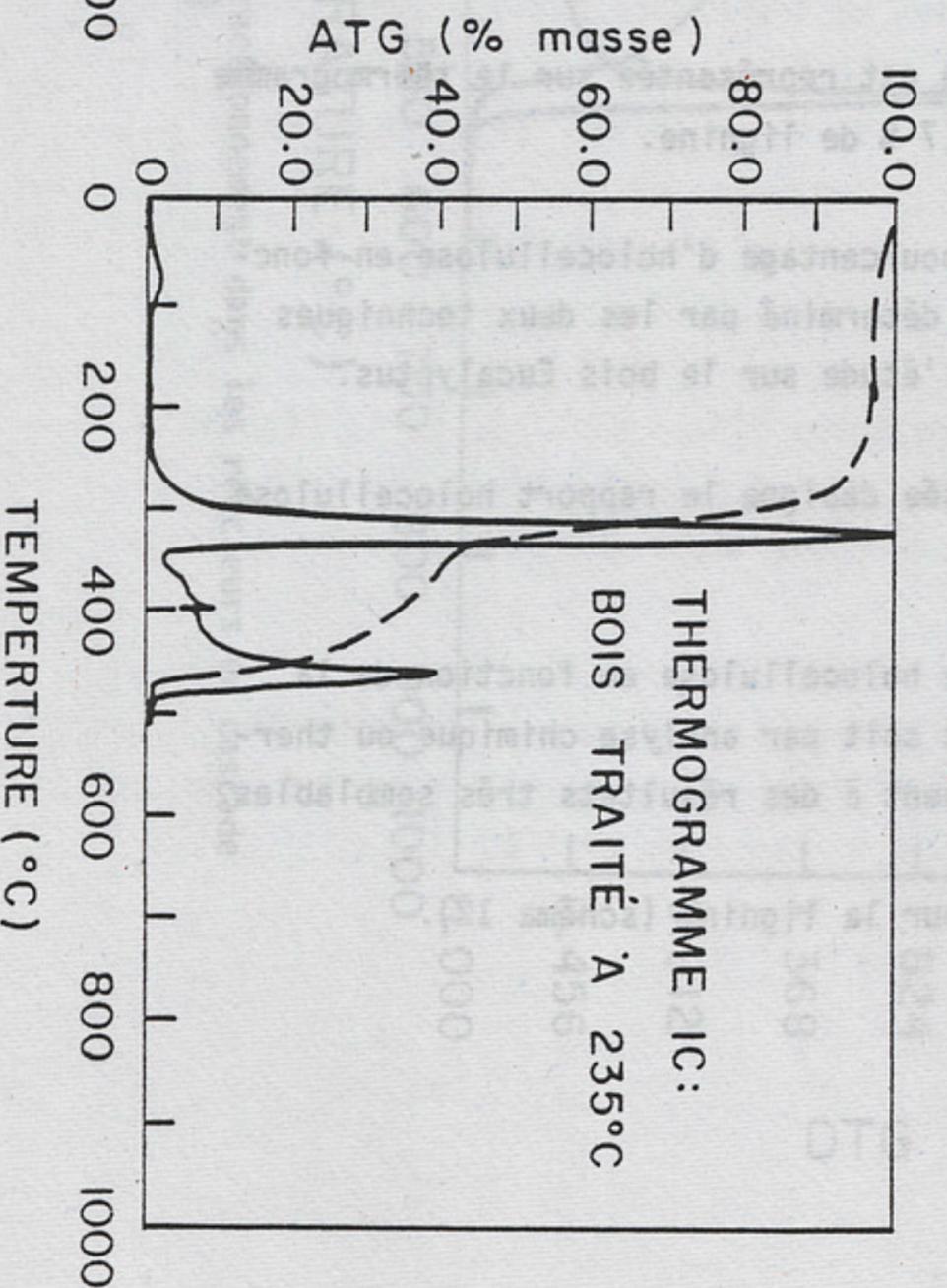
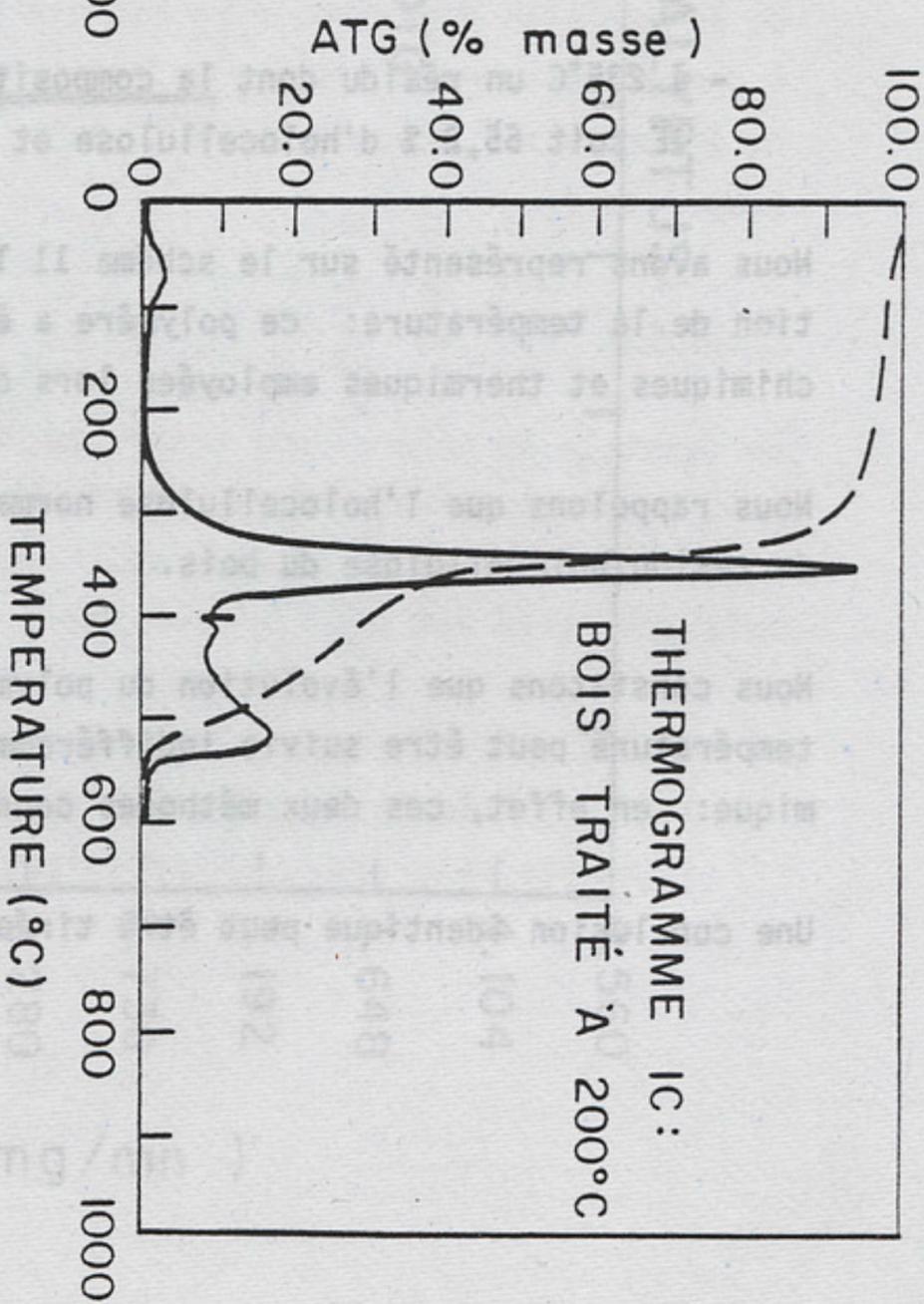
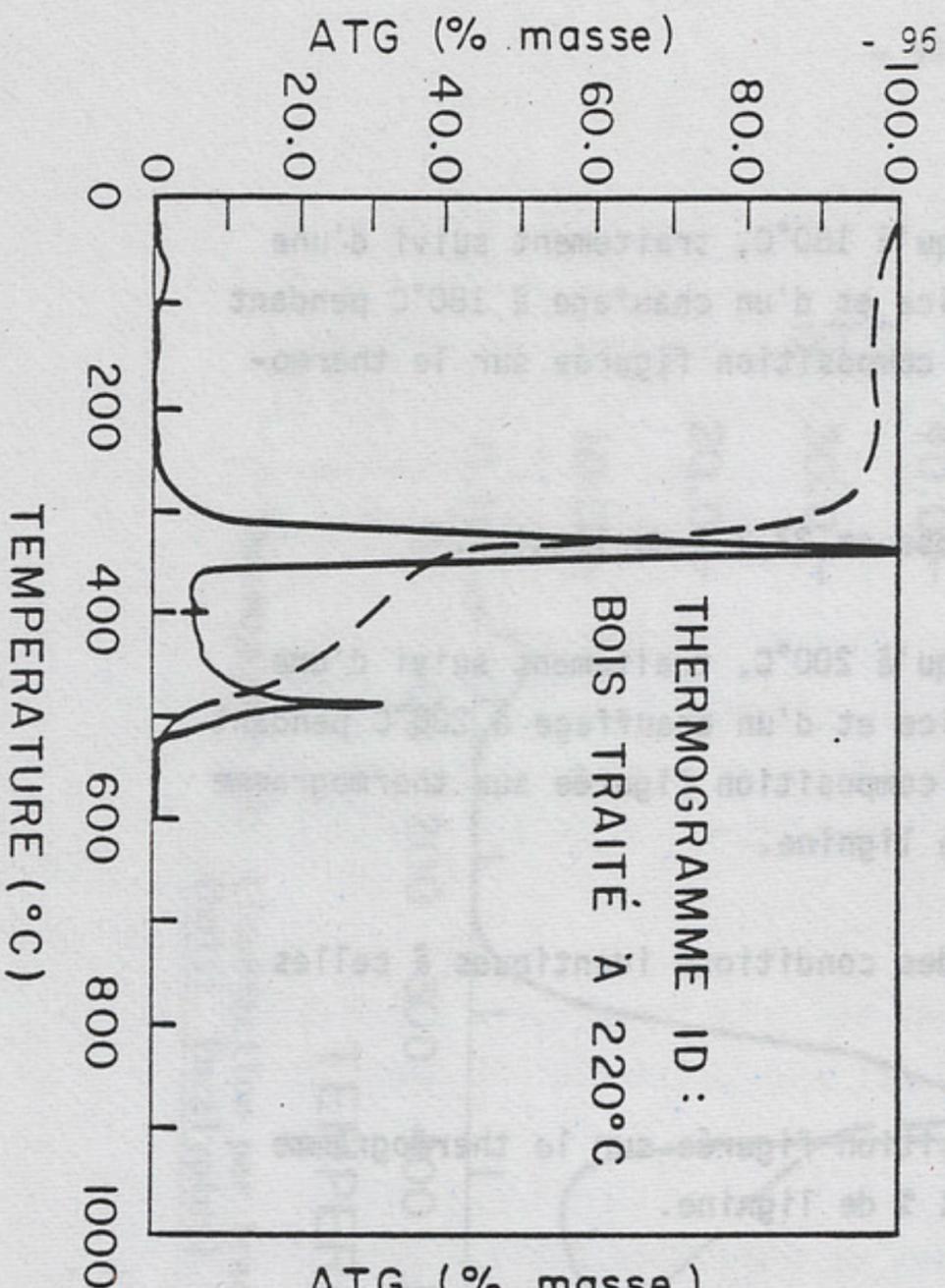
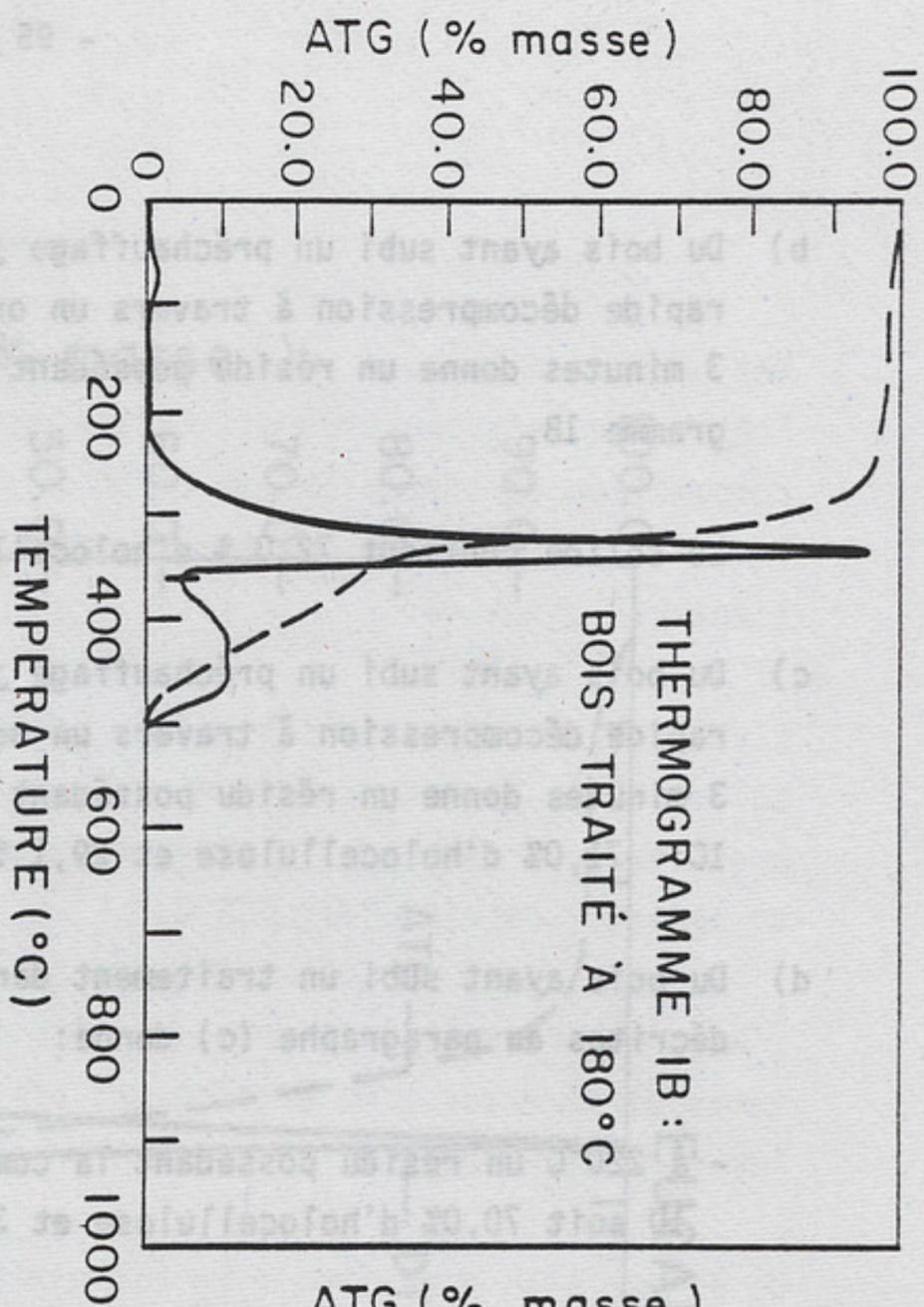
- à 235°C un résidu dont la composition est représentée sur le thermogramme 1E soit 65,2 % d'holocellulose et 34,7 % de lignine.

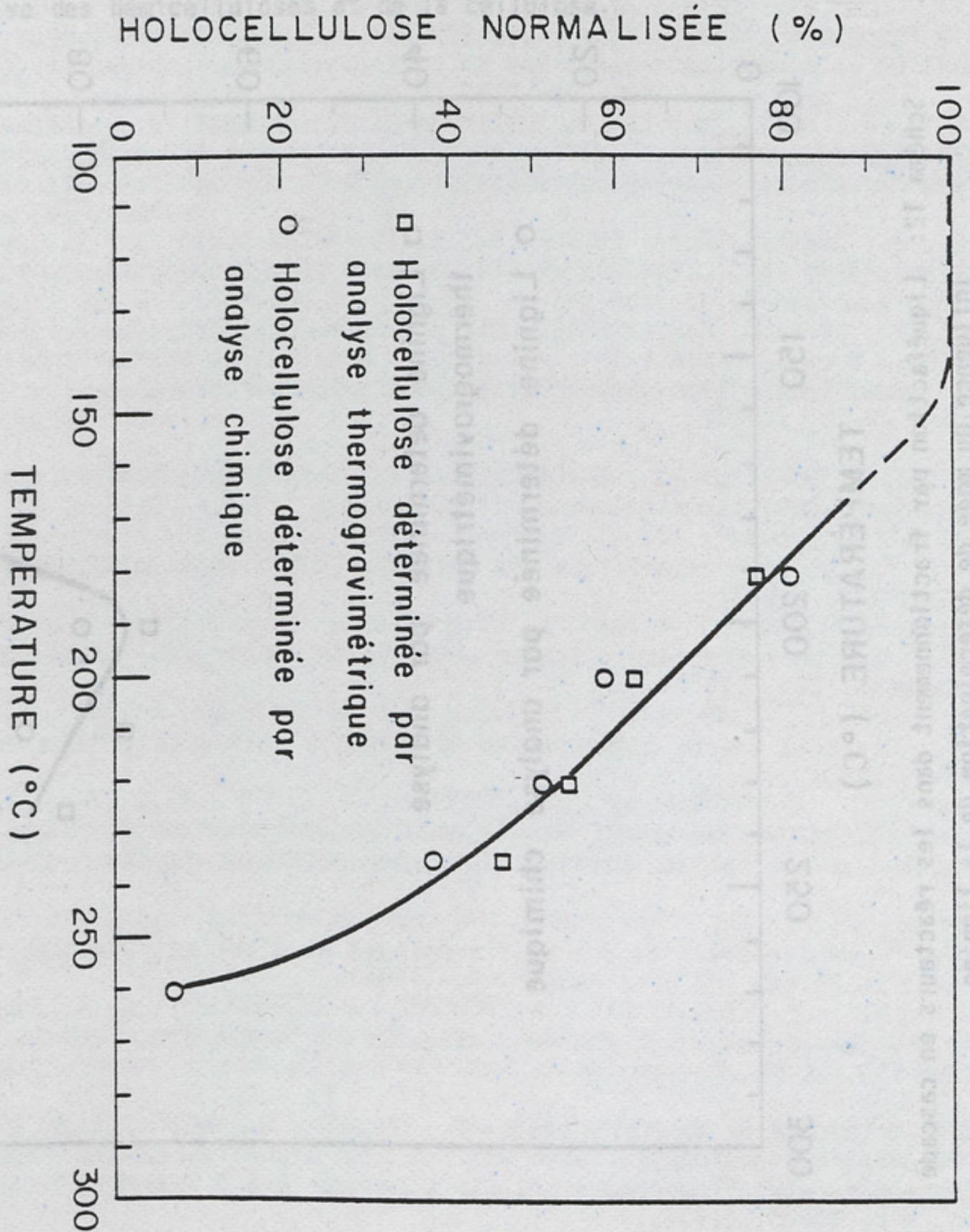
Nous avons représenté sur le schéma 11 le pourcentage d'holocellulose en fonction de la température: ce polymère a été déterminé par les deux techniques chimiques et thermiques employées lors de l'étude sur le bois Eucalyptus.

Nous rappelons que l'holocellulose normalisée désigne le rapport holocellulose du résidu/holocellulose du bois.

Nous constatons que l'évolution du polymère holocellulose en fonction de la température peut être suivie indifféremment soit par analyse chimique ou thermique: en effet, ces deux méthodes conduisent à des résultats très semblables.

Une conclusion identique peut être tirée pour la lignine (schéma 12).





Shéma 11: Liquéfaction par fractionnement dans les réacteurs en cascade  
Influence du mode de détermination de l'holocellulose  
(analyses thermogravimétrique et chimique) sur l'évolution de  
ce polymère en fonction de la température (bois: Eucalyptus)

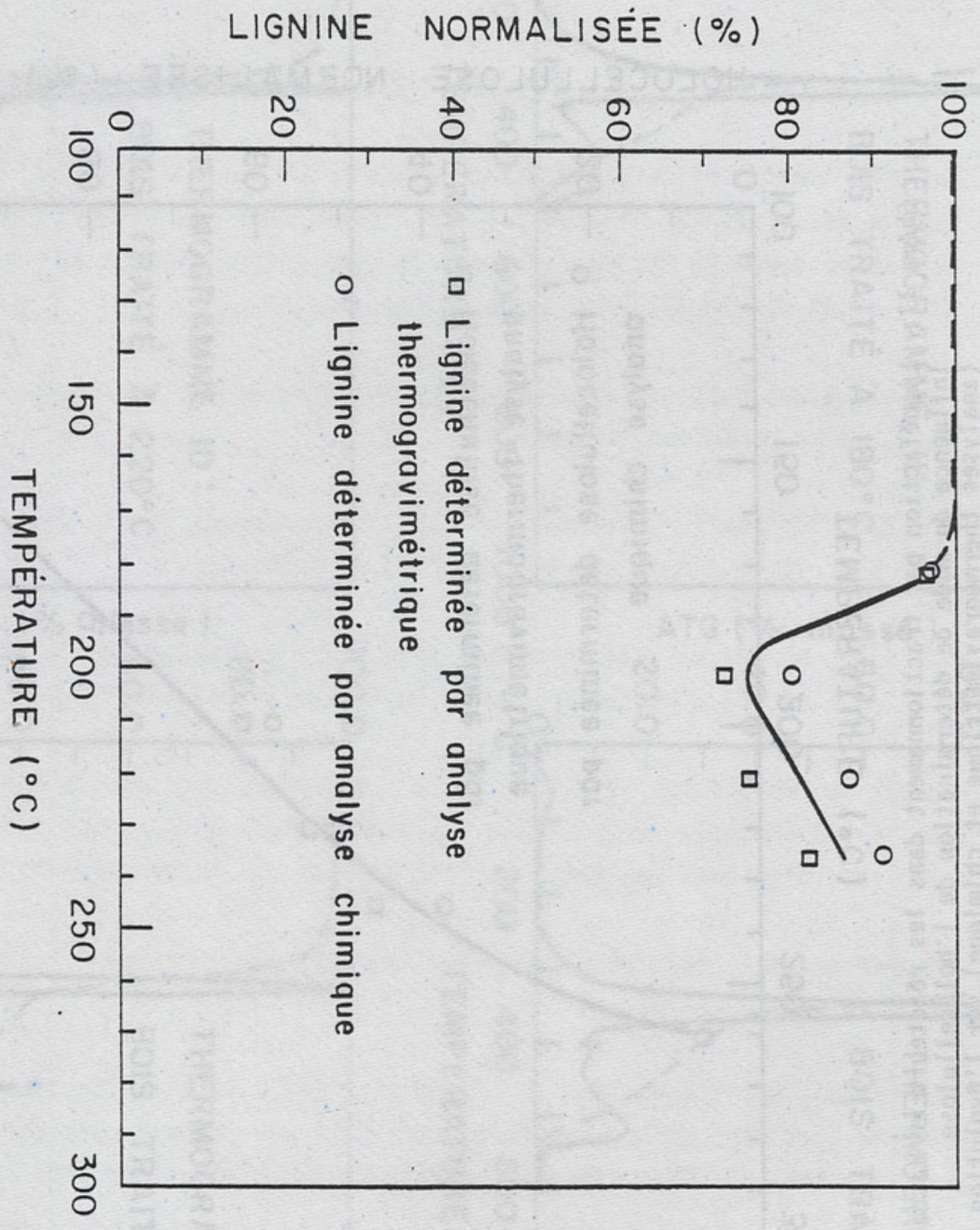


Schéma 12: Liquéfaction par fractionnement dans les réacteurs en cascade  
Influence du mode de détermination de la lignine  
(analyses thermogravimétrique et chimique) sur l'évolution de  
ce polymère en fonction de la température (bois: Eucalyptus)

Les considérations précédentes accréditent la thèse selon laquelle l'analyse thermogravimétrique s'avère une méthode simple et rapide pour déterminer les pourcentages d'holocellulose et de lignine de bois ou de résidus solides obtenus par liquéfaction. Une étape ultérieure devra permettre la détermination quantitative des hémicelluloses et de la cellulose.

BARNETT, D. et al. "Flash pyrolysis of wood and wood products. I. Pyrolysis of wood." *Journal of Applied Polymer Science*, 1981, 25, 1-12.

CHAUVETTE, E.; HEITZ, M.; RUBIO, M.; KROHANT, J.; CHORNET, E. et MERARD, H. "Liquéfaction des bois tropicaux par pyrolyse à haute température." *Revue de Chimie Industrielle*, 1981, 18, 1-12.

CHORNET, E.; OVEREND, R.P.; EUGENE, D.; HEITZ, M. et RUBIO, M. "Liquéfaction des bois tropicaux par pyrolyse à haute température." *Revue de Chimie Industrielle*, 1981, 18, 1-12.

CHORNET, E.; OVEREND, R.P.; EUGENE, D.; HEITZ, M. et RUBIO, M. "Liquéfaction des bois tropicaux par pyrolyse à haute température." *Revue de Chimie Industrielle*, 1981, 18, 1-12.

DOAT, J. "Le pouvoir calorifique des bois tropicaux." *Revue de Chimie Industrielle*, 1977, 14, 1-12.

DOAT, J. "Les bois tropicaux, source potentielle d'énergie." *Revue de Chimie Industrielle*, 1978, 15, 1-12.

DOAT, J. "Le bois source d'énergie et de produits chimiques." *Revue de Chimie Industrielle*, 1980, 17, 1-12.

DOAT, J.; OVEREND, R.P.; EUGENE, D.; HEITZ, M. et RUBIO, M. "Liquéfaction des bois tropicaux par pyrolyse à haute température." *Revue de Chimie Industrielle*, 1981, 18, 1-12.

DOAT, J. "Hydrolyse des bois tropicaux et d'autres matières végétales." *Revue de Chimie Industrielle*, 1984, 21, 1-12.

DOAT, J.; OVEREND, R.P.; EUGENE, D.; HEITZ, M. et RUBIO, M. "Liquéfaction des bois tropicaux par pyrolyse à haute température." *Revue de Chimie Industrielle*, 1981, 18, 1-12.

EUGENE, D.; OVEREND, R.P.; DOAT, J.; HEITZ, M. et RUBIO, M. "Liquéfaction des bois tropicaux par pyrolyse à haute température." *Revue de Chimie Industrielle*, 1981, 18, 1-12.

FREDON, C. "La liquéfaction directe du bois de feuilleté." *Revue de Chimie Industrielle*, 1983, 20, 1-12.

BIBLIOGRAPHIE

- BACK, E.L. et SALMEN, N.L. "Glass transitions of wood components hold implications for molding and pulping processes", *Tappi*, 65, 7, 107 (1982).
- BARNETT, D. et al. "Flash hydrolysis of aspen wood: characterization of water soluble compounds", *Energy from Biomass: 2nd E.E.C. Conference*, (Ed. A. Strub, P. Chartier et G. Schleser), Applied Science Publishers, London, 889 (1983).
- CHAUVETTE, G.; HEITZ, M.; RUBIO, M.; KHORAMI, J.; CHORNET, E. et MÉNARD, H. "TGA and DTG as a rapid method for the characterization of solid residues derived from liquefaction of lignocellulosics", *Thermochimica Acta*, 84, (1985).
- CHORNET, E.; OVEREND, R.P.; EUGENE, D.; HEITZ, M. et RUBIO, M. "Liquefaction of poplar", 33rd Can. Chem. Eng. Conf., Toronto, Ontario, Octobre 3-5, (1983).
- CHORNET, E.; OVEREND, R.P.; EUGENE, D.; HEITZ, M. et RUBIO, M. "Liquefaction of poplar: the UdS Process Development Unit and initial product characterization", Third Liquefaction of Specialists Meeting, Sherbrooke, Québec, Canada, Septembre 29-30, (1983).
- DOAT, J. et PÉTROFF, G. "La carbonisation des bois tropicaux", *Bois et Forêts des Tropiques*, 159, (1975).
- DOAT, J. "Le pouvoir calorifique des bois tropicaux", *Bois et Forêts des Tropiques*, 172, (1977).
- DOAT, J. "Les bois tropicaux, source potentielle d'énergie", *Bois et Forêts des Tropiques*, 181, (1978).
- DOAT, J. "Le Bois source d'énergie et de produits chimiques", *Revue de l'E.S.B.*, (1980).
- DOAT, J.; VINCENT, D. et HEITZ, M. "Hydroliquefaction of tropical woods". 3rd liquefaction of specialists meeting, Sherbrooke, Canada, Septembre 29-30, (1983).
- DOAT, J. "Hydroliquéfaction des bois tropicaux et d'autres biomasses tropicales", *Bois et Forêts des Tropiques*, 206, (1984).
- ESNOUF, C. "La liquéfaction thermo-chimique de la biomasse". Thèse de Docteur Ingénieur E.N.S.C.P., Paris (1984).
- EUGENE, D.; LEMONNIER, J.-P.; VANASSE, C.; CHORNET, E.; HEITZ, M. et OVEREND, R.P. "Biomass conversion via solvolysis in high shear fields and subsequent liquefaction in plug flow reactors", 5th Bioenergy R & D Seminar, Ottawa, Ontario, Mars 26-28, (1984).
- FREDON, C. "La liquéfaction directe du bois de Peuplier". Thèse 3ième cycle, Rennes, (1983).

FORINTEK CANADA CORPORATION. "Pretreatment Methods for Enhancing Conversion of Lignocellulosic Material to Liquid Fuels", Interim Report, ENFOR C-299, Energy Mines and Resources, Ottawa, Canada, (1983).

HEITZ, M. "Hydrogénolyse de matériel lignocellulosique". Thèse 3ième cycle I.N.P.L., Nancy, (1982).

HEITZ, M.; CARRASCO, F.; RUBIO, M.; CHAUVETTE, G.; CHORNET, E.; JAULIN, L. et OVEREND, R.P. "Generalized correlation for the aqueous liquefaction of lignocellulosics". Can. J. Chem. Eng., 64(4), 647-650, 1986.

HEITZ, M.; CARRASCO, F.; RUBIO, M.; BROWN, A.; OVEREND, R.P. et CHORNET, E. "Characterization of products derived from aqueous thermo-mechanical chemistry" Biomass (en préparation).

HEITZ, M.; RUBIO, M.; BROWN, A.; OVEREND, R.P. et CHORNET, E. "Characterization of lignin via nitrobenzene oxydation: an application to residues derived from aqueous thermomechanical residues". (en préparation).

KAFROUNI, H. "La liquéfaction directe du bois". Thèse de Docteur-Ingénieur I.N.P.L., Nancy, (1982).

KOEBERLE, P.; MELOCHE, F.; CHAUVETTE, G.; MENARD, H.; CHORNET, E.; HEITZ, M.; JAULIN, L. et OVEREND, R.P. "Lignocellulosic pretreatment leading to fractionation and hydrolysis via aqueous mechano-chemistry", 5th Bioenergy R & D Seminar, Ottawa, Ontario, Mars 26-28, (1984).

LAMY, P.Y. "La liquéfaction directe du bois". Thèse de Docteur-Ingénieur, U.T.C., Compiègne, (1983).

LEMAIRE, M.C. "Hydro-liquéfaction d'un Eucalyptus congolais". DEA Ecole des Mines, Paris, (1982).

PERREAULT, N.; HEITZ, M.; RUBIO, M.; OVEREND, R.P. et CHORNET, E. "Microscopic characterization of residues derived from aqueous thermo-mechanical pretreatment of biomass". (en préparation).

PÉTROFF, G.; DOAT, J. "La pyrolyse des bois tropicaux". Bois et Forêts des Tropiques, 177, (1978).

RUBIO, M.; HEITZ, M.; CHAUVETTE, G., OVEREND, R.P. et CHORNET, E. "Conversion and solubilization profiles of a prototype hardwood (Populus Tremuloides) following aqueous thermo-mechanical pretreatment". Biomass 10, 85-96, (1986).

WAYMAN, M. "Alcohol from Cellulosics: The Autohydrolysis - Extraction Process", IV Intl. Symp. on Alcohol Fuels Technology, Guaruja, S.P., Brasil, Oct., (1980).